



unidade **didáctica** 2.1

SISTEMAS DISPERSOS HETEROXÉNEOS: BASES FISICOQUÍMICAS

Francisco J. Otero Espinar
Departamento de Farmacia e Tecnoloxía Farmacéutica
Facultade de Farmacia



© Universidade de Santiago de Compostela, 2008

Deseño
Unidixital

Edita
Vicerreitoría de Cultura
da Universidade de Santiago de Compostela
Servizo de Publicacións
da Universidade de Santiago de Compostela

Imprime
Unidixital
Servizo de Edición Dixital da
Universidade de Santiago de Compostela

Dep. Legal: C 858-2008
ISBN 978-84-9750-924-4

ADVERTENCIA LEGAL: reservados todos os dereitos.
Queda prohibida a duplicación parcial ou total desta
obra, en calquera forma ou por calquera medio (elec-
trónico, mecánico, gravación, fotocopia ou outros) sen
consentimento expreso por escrito dos editores.

ACTIVIDADES PROPOSTAS

- Avaliar dende un punto de vista práctico o emprego de axentes floculantes. Valoración do efecto do potencial ζ sobre a estabilidade dos SDH
- Identificación do comportamento reolóxico de un SDH mediante a análise do reograma.

BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

Delgado Charro, M.B. Otero Espinar, F.J., Blanco Méndez J. (1997) Sistemas dispersos heterogéneos 207-316, en Tecnología Farmacéutica, vol I (editor J.L. Vila Jato), Ed. Síntesis, Madrid.

Aulton, M.E. (Editor). Farmacia. La ciencia del diseño de las formas farmacéuticas. 2ª Ed, Elsevier, 2004.

Martin, A., Bustamante, P., Ed. Physical Pharmacy, Lea & Febiger, Philadelphia 1993.

MATERIA: TECNOLOXÍA FARMACÉUTICA I
TITULACIÓN: LICENCIATURA EN FARMACIA
PROGRAMA XERAL DO CURSO
Localización da presente unidade didáctica

Introdución

Bloque 1.- Introducción

Aspectos fundamentais dos sistemas farmacéuticos

Bloque 2.- Sólidos poirentos

Bloque 3.- Sistemas dispersos

1. Sistemas dispersos homoxéneos. Disolucións

2. Sistemas dispersos heteroxéneos

2.1. Bases Fisicoquímicas

2.2. Suspensións

2.3. Emulsións

3. Sistemas coloidais

Bloque 4.- Estabilidade

Operacións básicas

Bloque 5.- Operacións básicas con sólidos poirentos

Bloque 6.- Microencapsulación

Bloque 7.- Filtración

Bloque 8.- Desecación e liofilización

Bloque 9.- Esterilización

Bloque 10.- Auga para usos farmacéuticos

Estudios de preformulación

Bloque 11.- Preformulación

antes da perda da súa estrutura. Nalgúns casos, procédese a dar o valor da área incluída no ciclo de histéreses. Con todo, algúns materiais poden posuír características reolóxicas moi diferentes e proporcionar valores de área similares, polo que este dato illado tampouco é suficiente. Algúns dos materiais que se utilizan en tecnoloxía farmacéutica presentan reogramas moi complexos, o cal dificulta describir o seu comportamento e avalialos de forma adecuada.

O coñecemento das propiedades de fluxo dos SDH de aplicación farmacéutica presenta grande interese. Por unha banda, é conveniente que a fase dispersante sexa o suficientemente viscosa como para retardar o máis posible a sedimentación ou a formación de crema. Pola outra, no momento da administración da forma farmacéutica a viscosidade debería ser o suficientemente pequena para permitir verter a cantidade axeitada de medicamento. Se o sistema presenta características de fluxo pseudoplástico, a súa axitación permitirá obter unha boa dosificación do principio activo ao ser o sistema menos viscoso, facilitando a medida da dose e a súa administración. O caso contrario tería lugar se as características do sistema correspondesen a fluxo dilatante xa que, neste caso, atopariámonos logo da axitación cunha masa que sería moi difícil de dosificar.

Un feito de especial interese é que o sistema presente tixotropía. Desta forma, en repouso a súa viscosidade será elevada favorecendo a estabilidade, pero bastará unha leve axitación durante un período de tempo curto para que a viscosidade diminúa e se manteña en valores relativamente pequenos durante o tempo necesario para a súa dosificación e administración. Unha vez que cesa a axitación, e ao cabo dun certo tempo, o sistema recupera o seu viscosidade inicial.

Vemos, polo tanto, que o que nos vai a interesar é que o sistema presente fluxo pseudoplástico acompañado de tixotropía. Por esta razón é frecuente a adición de macromoléculas ao vehículo dispersante xa que estas van favorecer devandito comportamento reolóxico.

De todo o exposto podemos concluír que a formación destes sistemas dispersos é unha tarefa difícil e complicada dado o elevado número de factores e procesos a ter en conta e que se poden resumir nos puntos seguintes:

Causas de inestabilidade	Recurso
Tensión superficial	Subancias que modifiquen as propiedades da interface. Tensioactivos, coloides hidrofílicos
Cargas eléctricas: - Forzas repulsivas (Potencial Z) - Forzas atractivas	Adición de electrólitos e macromoléculas
Forza da gravidade (Ec. de Stokes) $v = \frac{2r^2(\rho_i - \rho_e)g}{9\eta}$	Modificación do tamaño de partícula Modificación da densidade Modificación das propiedades reolóxicas

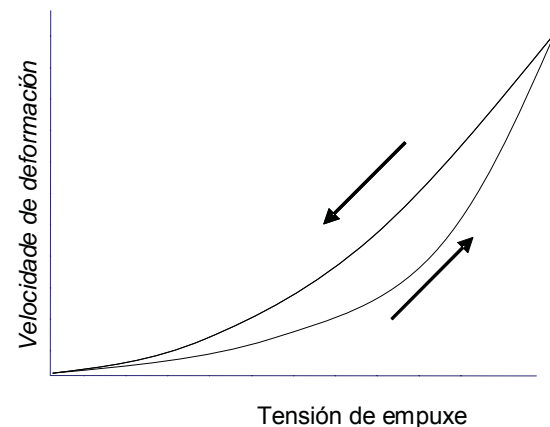


Figura 9. Ciclo de histéreses correspondente a un fluido tixotrópico.

A tixotropía é o fenómeno máis común dos dous. Os fluídos que experimentan aclaración por cizalla tardan certo tempo en recompor a estrutura interna unha vez que sexa rota pola forza aplicada. Este tempo pode variar de segundos ata meses segundo a natureza do sistema. Para detectar se existe tixotropía determínase a velocidade de cizalla en ciclos nos que se aumenta e diminúe a forza de cizalla. Se as curvas obtidas en cada dirección son diferentes obtense un ciclo de histéreses (Figura 9). Cando o reograma descendente se sitúa por baixo do ascendente (a curva que descende sitúase a cara a dereita da ascendente) nos indica que a estrutura interna se recupera lentamente. De feito, a facilidade de reestruturación do sistema avalíase mediante a área englobada no ciclo de histéreses. Este tipo de fluídos tamén se denominan fluídos tixotrópicos. Os sistemas tixotrópicos están constituídos moi a miúdo por partículas asimétricas ou por macromoléculas capaces de interaccionar entre elas para formar estruturas tipo xel que non son demasiado ríxidas. A forza de cizalla aplicada rompe estes enlaces de forma que as macromoléculas poden fluír e a viscosidade diminúe. Cando se cesa de aplicar a forza, as macromoléculas tenden a recuperar a súa posición inicial, este proceso pode levar máis ou menos tempo dependendo do sistema e tamén do tempo de aplicación da forza xa que segundo este se causou unha maior ou menor desestruturación do sistema.

Para rematar, existe outro fenómeno denominado reopexia que se manifesta unicamente a velocidades de cizalla baixas. Supoñamos un sistema no que a viscosidade diminuíu pola aplicación dunha forza de cizalla. Dicimos que existe reopexia se este recobra antes a viscosidade inicial someténdoo a velocidades baixas de cizalla que deixándoo en repouso. A reopexia pódese considerar como unha aceleración da recuperación tixotrópica.

En todos estes casos vemos como o valor da viscosidade non só haberá de incluír información da velocidade de cizalla á que corresponden senón tamén de sé se corresponden á curva ascendente ou descendente. A curva ascendente proporciona máis información por referirse ao sistema

ÍNDICE

Presentación	7
Os obxectivos	7
Os principios metodolóxicos	8
Os contidos básicos	8
1. Introducción	8
2. Fenómenos interfaciais	9
2.1. Tensión Superficial e Interfacial	9
2.2. Cargas eléctricas	11
3. Sedimentación	20
4. Reoloxía dos SDH	21
4.1. Fluídos newtonianos	22
4.2. Fluídos non newtonianos	24
ACTIVIDADES PROPOSTAS	30
Bibliografía básica.....	30

zanse dando a viscosidade aparente que se calcula a partir da pendente da tanxente á curva obtida nun punto determinado. Loxicamente, cando se dá un valor de viscosidade aparente sempre haberá que proporcionar ademais ben a forza de cizalla ou a velocidade de deformación á que se obtiveron. A mellor forma de describir o sistema será a través do reograma completo.

Este comportamento preséntano xeralmente dispersións de macromoléculas como ácidos nucleicos e polisacáridos. En repouso, as súas moléculas están dispostas de xeito aleatorio, de forma que cando a forza aplicada é pequena, as liñas de fluxo vense perturbadas polas macromoléculas orientadas ao azar, é dicir, a viscosidade é elevada. Con todo, cando a forza aplicada é o suficientemente intensa, estas macromoléculas vanse a ir orientando na dirección do fluxo, reducindo progresivamente a súa resistencia a fluír e polo tanto o valor da viscosidade.

4.2.4. *Comportamento tempo-dependente*

Ata o de agora consideramos unicamente o comportamento tempo independente dos fluídos. É dicir, aqueles casos en que aínda que a viscosidade varíe coa velocidade de deformación, non experimenta variación coa maior ou menor duración do tempo que apliquemos devandita forza. Isto significa que se repetimos varias veces un experimento cun material obteremos sempre a mesma viscosidade con tal de que a velocidade de deformación sexa a mesma. Tamén significa que obteremos o mesmo valor de viscosidade para devandito fluído independentemente do tempo que duren estes experimentos. Non obstante, existe outro grupo de materiais que presenta comportamento tempo dependente. Son materiais nos que a viscosidade depende non só da velocidade de cizalla senón tamén do tempo que o material sexa sometido á forza de cizalla.

Ao sometermos un sistema en equilibrio a un cambio repentino das condicións externas, tarda certo tempo en adaptarse a elas. Este tempo é necesario para a adaptación e denomínase tempo de relaxación. Se o tempo de relaxación dun sistema é pequeno (ex. 10⁻³ segundos) consideramos que o material posúe un comportamento tempo independente xa que, na práctica, será moi difícil atopar evidencia dun comportamento tempo dependente.

Noutros casos pode ocorrer que a magnitude do tempo de relaxación do sistema sexa da mesma orde que a do tempo de medida. Ocorre así, coa maioría dos sistemas coloidais e dispersos. As unidades que flúen (partículas ou macromoléculas) requiren certo tempo para adaptarse ás novas condicións; a medida que o tempo de relaxación é maior atoparemos unha maior evidencia dun comportamento tempo dependente. Noutras palabras, a estrutura do sistema que é o que determina a viscosidade (a propiedade que estamos a medir) altérase a unha velocidade observable durante o tempo de medida. Analogamente, aínda que un sistema sexa reversible e poida recuperar a súa estrutura inicial unha vez que se cesou de aplicar unha forza, esta recuperación non será instantánea senón que requirirá certo tempo. Esta tempo-dependencia dá orixe a dous fenómenos: ***tixotropía e reopexia***.

todo, na práctica obsérvase moi a miúdo unha pequena zona de relación non lineal entre a forza de cizalla e a velocidade de cizalla antes de que se obteña a porción recta. De feito, o material adoita comezar a fluír a forzas de cizalla menores ca o valor de ruptura, corresponde a este comportamento (plástico non ideal) un reograma que consta dunha primeira liña curva que se transforma gradualmente nunha recta.

O comportamento destes materiais pódese entender considerando que posúen unha estrutura tridimensional o suficientemente consistente como para impedir o fluxo ata que se apliquen forzas de cizalla superiores a determinado valor. A partir deste momento a estrutura colapsa de forma que o material flúe de forma independente da velocidade de cizalla e caracterizada pola súa viscosidade plástica.

Ocorre en moitos casos que a ruptura estrutural é progresiva e que durante este proceso a viscosidade diferencial diminúe. Iso débese a que as unidades que flúen (ex. partículas dun sistema disperso...) pódense facer menores, e/ou máis compactas e/ou mellor orientadas ou aliñadas na dirección do fluxo ao aumentar a velocidade de cizalla. A este proceso de ruptura progresiva corresponde a porción curva do reograma, tras este proceso o fluído pasa a comportarse como newtoniano.

Ao valor de ruptura cando é elevado denomínaselle como forza de ruptura. Por exemplo, cando se estende a pasta de dentes do tubo que a contén, o material conserva a súa forma de cilindro debido a que posúe certa forza de ruptura. Con todo, tras uns minutos a forza exercida pola gravidade é suficiente para que flúa entre as sedas do cepillo de dentes.

É moi común observar este comportamento plástico coas pinturas, preparados alimentarios, farmacéuticos e cosméticos. En farmacia, este comportamento é típico das suspensións floculadas ou das pomadas que adoitan ter valores de ruptura elevados (1000-10000 dinas/cm²) e viscosidades plásticas de medias a altas (5-50 P).

4.2.3. Comportamento pseudoplástico

Como vimos, os materiais para os cales non existe valor de ruptura (ou ben é tan baixo que non o observamos) flúen en canto se lle aplica unha forza. Tamén vimos que o punto de ruptura é consecuencia da destrución da estrutura interna estática dun material. Nalgúns casos cando se aplican forzas maiores ao valor de ruptura provócase unha continua dexeneración da estrutura do material o que leva unha redución continua do valor da viscosidade diferencial. Este fenómeno denomínase aclaración por cizalla e indícanos que a estrutura interna é demasiado fráxil como para soportar as forzas aplicadas polo que se desintegra progresivamente ao aumentar as mesmas. Nos reogramas correspondentes a estes materiais non se observa unha recta a partir do punto de ruptura senón unha curva na que a pendente diminúe continuamente.

Cando un material posúe un valor de ruptura tan baixo que non é apreciable e ademais a súa viscosidade diferencial diminúe continuamente coa forza de cizalla, denomínase pseudoplástico. Estes materiais caracterí-

PRESENTACIÓN

Cando un composto é soluble noutro podemos formar unha disolución verdadeira. Nesta, o soluto atópanse dispersado a nivel molecular no disolvente de maneira que as moléculas de disolvente e de soluto posúen tamaño similar, polo que podemos asumir que as moléculas de soluto están distribuídas uniformemente no disolvente. En cambio, se unha substancia é insoluble noutra, non poderemos dispersala a nivel molecular. Non obstante, o que poderemos facer é dividila en pequenas unidades e distribuílas no seo da substancia que actúa como fase dispersante. Neste caso, obteremos un sistema disperso heteroxéneo (SDH) no que as unidades da fase dispersa teñen un tamaño moito maior que as moléculas do disolvente ou da fase dispersante. Os SDH son polo tanto aqueles nos que unha substancia (a fase dispersa) atópase dispersa ou dividida (en unidades con tamaño superior ás 0.5 µm), no seo doutra (a fase dispersante ou continua). A nivel farmacéutico os SDH típicos son as suspensións, finas partículas dun sólido distribuídas nun líquido; e as emulsións nas que gotas dun líquido se dispersan noutro líquido co que non é miscible. Os distintos tipos de SDH (cadro 4.1.) atopan aplicacións en campos moi diversos, dende a cociña ás tecnoloxías máis avanzadas. Neste tema centrarémonos na súa utilización no campo da tecnoloxía farmacéutica.

A principal característica dos SDH é que son inestables dende un punto de vista termodinámico, polo que ao cabo do tempo tenden á separación das fases de seu coa consecuente rotura do sistema. Nesta unidade didáctica tentaremos describir todos aqueles aspectos que están directa e indirectamente relacionados coa inestabilidade dos SDH, para contar coa base necesarias para afrontar con éxito a elaboración de emulsións, suspensións e sistemas coloidais farmacéuticos estables.

OS OBXECTIVOS

- Realizar unha análise global da incidencia dos fenómenos que afectan á estabilidade física dos SDH.
- Introducir a problemática vinculada á inestabilidade termodinámica que caracteriza os SDH, analizando os factores que determinan a súa intensidade así como os recursos tecnolóxicos aos que se pode acudir para controlala.
- Desenvolver o concepto de viscosidade, introducindo a súa utilidade no control da estabilidade de SDH con axuda da ecuación de Stokes. Analizar as complexas propiedades reolóxicas dos SDH e a súa incidencia práctica na estabilidade e na aplicación dos SDH farmacéuticos

OS PRINCIPIOS METODOLÓXICOS

Empregaranse a lección maxistral para presentar e desenvolver os principios teóricos e os conceptos fundamentais da unidade. A introdución de novos conceptos teóricos realizarase en base aos coñecementos previos que teñan adquirido os alumnos

Fomentaremos a participación dos alumnos en seminarios nos que nos dedicaremos de maneira fundamental á resolución de cuestións e problemas prácticos relacionados cos conceptos e contidos desenvolvidos previamente nas clases maxistrais.

Titorías individuais ou en pequenos grupos de alumnos destinados á resolución individual de cuestións e dúbidas surxidas durante o proceso de aprendizaxe relacionadas coa unidade.

Propoñeremos actividades prácticas para que desenvolvan no laboratorio diferentes aspectos relacionados cos contidos teóricos que lles permitan relacionar diferentes conceptos e que axuden ao desenvolvemento das habilidades que deban adquirirse.

OS CONTIDOS BÁSICOS

1. Introducción

As principais causas de inestabilidade nos SDH teñen a súa orixe en dous grupos de fenómenos: aqueles que teñen lugar a nivel interfacial e a sedimentación ou estratificación da fase dispersa por acción da forza da gravidade.

Unha característica común aos SDH é que a súa fase dispersa (partículas ou glóbulo) posúe unha elevada proporción superficie/volume. Dito doutro xeito, a área de contacto entre o medio e a fase dispersa (área interfacial) é moi elevada e aumenta a medida que diminúe o tamaño das partículas ou dos glóbulos. Nesta interface, as propiedades superficiais e eléctricas adquiren gran relevancia e son determinantes nas propiedades e estabilidade dos SDH. Analogamente, estas propiedades interfaciais adquiren maior importancia a medida que o tamaño de glóbulo ou de partícula diminúe.

Por outra banda, aínda que a área interfacial sexa moi extensa, as súas propiedades poden modificarse a miúdo cunha pequena cantidade de material. É moi típico que a incorporación de pequenas cantidades de aditivos teña un efecto moi drástico no sistema. Para rematar, entre as propiedades de interese na estabilidade destes sistemas atópanse tamén os procesos de sedimentación orixinados pola forza da gravidade ou por unha forza centrífuga.

4.2.1. Comportamento dilatante

Cando un sistema formado por partículas sólidas irregulares dispersas nun líquido é sometido a unha forza, experimenta en certas ocasións, un aumento no seu volume, existindo ademais un aumento da resistencia á cizalla ao aumentar a velocidade de cizalla. Este fenómeno coñécese como dilatancia. Este comportamento é típico de sistemas que posúen unha concentración de partículas moi elevada entre as cales o líquido actúa como lubrificante.

Cando non se aplican forzas as partículas están ben empacetas deixando uns poucos espazos baleiros entre elas que están ocupados polo líquido. A baixas velocidades de cizalla, por exemplo durante a súa vertedura lenta, o líquido é capaz de lubrificar o movemento. Pero se se intenta escurrir as partículas demasiado rápido, estas perden a súa distribución homoxénea, agrúpanse nunhas zonas deixando grandes baleiros noutras. A estes espazos baleiros drena o líquido que polo tanto xa non lubrifica o movemento das partículas. O sistema faise así cada vez máis resistente ao fluxo, e ata este pode cesar por completo. Afortunadamente este proceso é reversible e vólvese á condición orixinal se se deixa de aplicar a forza.

Un exemplo típico de comportamento dilatante é o que ocorre cando se exerce presión co pé sobre a area húmida da praia. A presión exercida polo pé expande a estrutura do material na zona sobre a que se sitúa e o líquido que se atopa ao redor desta flúe cara a ela deixando tras de si unha zona de area seca. Ao levantar o pé, podemos observar a acumulación de auga que se orixinou, aos poucos o líquido retorna á zona seca e a estrutura volve ao seu estado inicial.

En tecnoloxía farmacéutica, a dilatancia pode ocasionar problemas durante o proceso de granulación e de obtención de dispersións de elevada concentración (> 50%) de pequenas partículas defloculadas. Por exemplo, se ao axitar a escala industrial un sistema alcanzase a zona na que sofre dilatancia, a súa viscosidade aumenta considerablemente e consecuentemente tamén o fará a enerxía necesaria para o proceso, o sistema pode chegar a agarrotarse se a enerxía aplicada non é suficiente ou sufrir danos por un quecemento excesivo. Ademais de que o material poida deteriorarse, tamén habemos de ter en conta os posibles danos no motor dun muíño ou dun mesturador.

4.2.2. Comportamento plástico

Este tipo de materiais compórtase como un sólido (elástico), é dicir non, flúen, as forzas de cizalla menores de certo valor limiar denominado valor de ruptura. A partir do momento en que se aplique unha forza de cizalla superior a devandito valor o material flúe, sendo o seu comportamento a partir de tal momento o dun fluído newtoniano.

Para caracterizalos utilízanse dous parámetros, a viscosidade plástica obtida da pendente da liña recta e o valor de ruptura que se obtén extrapolando esta porción recta ao eixo onde se representa a forza de cizalla. Con

A viscosidade dun fluído débese á súa fricción interna. Un sólido é incapaz de fluír xa que posúe unha fricción interna infinita, un gas en cambio, flúe moi rapidamente, xa que nel non existe practicamente fricción interna. Os líquidos presentan unha situación intermedia.

O comportamento reolóxico dun sistema disperso depende da viscosidade do medio de dispersión, da concentración, forma e tamaño das partículas e das interaccións existentes entre as partículas entre si e das partículas co medio de dispersión.

O estudo da reoloxía dun sistema disperso proporciona información sobre a súa estrutura interna. Analogamente modificando esta, poderemos obter sistemas nos que as propiedades de fluxo sexan máis axeitadas para as nosas formulacións. Por outra banda, durante moito tempo, o estudo das propiedades reolóxicas tiña como fin unicamente a caracterización das formulacións líquidas e semisólidas. Con todo, os avances realizados nos métodos de avaliación das propiedades reolóxicas permitiron establecer correlacións entre as mesmas e a disolución e absorción de principios activos incluídos nestas formulacións.

4.2. Fluídos non newtonianos

Unha gran parte das formulacións farmacéuticas líquidas ou semisólidas compórtanse como fluídos non newtonianos. Iso débese a que son sistemas dispersos e coloidais, tipo emulsión, xel ou suspensións. Estes fluídos non seguen a Lei de Newton e a súa viscosidade non permanece constante senón que varía coa velocidade de cizalla aplicada. Así pois, se no caso dos fluídos newtonianos falabamos da viscosidade como dunha constante característica do material, non será así no caso dos fluídos non newtonianos. Aínda que estritamente sempre podemos considerar a viscosidade como a proporción entre a tensión de empuxe e a velocidade de deformación, o máis habitual é falar dunha viscosidade diferencial e considerala como a pendente da tanxente da curva que obtemos ao representar a tensión de empuxe fronte a velocidade de deformación, nun punto dado da curva.

Como xa mencionamos existen varios tipos de comportamentos non newtonianos. Para a súa clasificación baseámonos no tipo de desviación observada con respecto á Lei de Newton. Para describir estes tipos de comportamento non newtoniano podemos utilizar os reogramas, é dicir, as gráficas nas que representamos a velocidade de deformación fronte á tensión de empuxe.

A figura 7 describe o comportamento dun fluído newtoniano, neste caso a relación existente entre a forza e velocidade de cizalla é a máis sinxela, unha recta de pendente constante. Na figura 8 podemos observar como con outros materiais a viscosidade diminúe ou aumenta coa velocidade de cizalla.

2. Fenómenos interfaciais

2.1. Tensión Superficial e Interfacial

A tensión superficial maniféstase na interface líquido-vapor. É un feito coñecido que os glóbulos dun líquido tenden a diminuír a súa superficie de contacto cun gas ao máximo. Para iso, adoptan a forma dunha esfera, o que é indicativo de que a súa superficie se atopa en tensión.

Podemos considerar que na fase de vapor as moléculas atópanse moi afastadas unhas doutras non existindo interacción entre elas; ademais móvense continua e desordenadamente. Pola contra, nunha fase líquida existen forzas de interacción intermoleculares máis fortes, que son de carácter atractivo na súa maioría. A resultante das mesmas é unha enerxía de cohesión que se opón á enerxía térmica que tende, pola contra, a dispersar as moléculas. A presión e temperatura constante, a distancia media entre dúas moléculas dun líquido está perfectamente definida.

Polo tanto, a tensión superficial ten a súa orixe nas diferentes forzas de atracción líquido-líquido e líquido-gas (Figura 1). Imos ver un exemplo: supoñamos que temos un glóbulo dun líquido suspendido no aire. Todas as moléculas do interior do líquido atoparanse rodeadas por outras moléculas de líquido entre as que existirán idénticas forzas de atracción. Con todo, as moléculas que se atopen na superficie (en contacto co aire) só establecerán forzas atractivas coas outras moléculas de líquido adxacentes cara ao interior do glóbulo. A parte das moléculas en contacto co aire poden interaccionar con moléculas do gas, pero as forzas atractivas entre líquido-gas son moito menores que as líquido-líquido. Como consecuencia da resultante entre estas dúas forzas opostas, as moléculas de líquido na superficie atoparanse atraídas cara ao interior do líquido, a contracción da superficie é un proceso espontáneo e representa o estado de mínima enerxía libre. Estas forzas de atracción serven polo tanto para contraer a superficie e forzar ás moléculas de líquido a estar xuntas. Elas son as responsables de que se queremos aumentar a superficie do líquido en contacto co aire, teñamos que aplicar unha forza externa (realizar traballo) para contrarrestar a maior atracción entre as moléculas de líquido. A este fenómeno coñéceselle como tensión superficial.

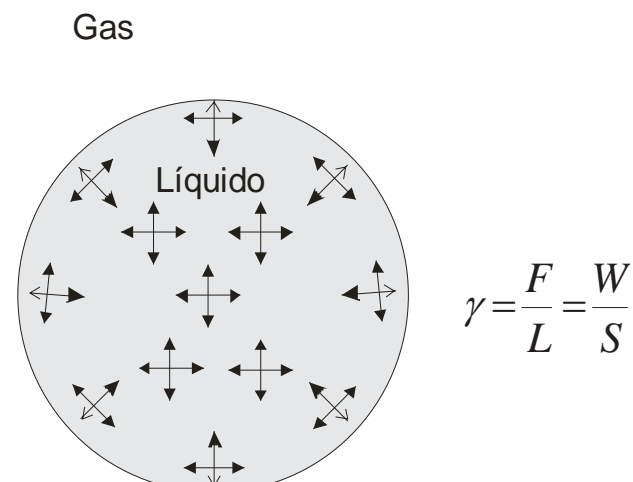


Figura 1. Esquema das forzas que se establecen entre as moléculas dun glóbulo de líquido suspendido nun gas. As diferenzas na lonxitude das frechas tentan representar as diferentes intensidades das forzas atractivas que se establecen entre as moléculas.

Do mesmo xeito que unha superficie leva asociada unha tensión superficial, cada interface líquido-líquido ou sólido-líquido leva asociada unha tensión interfacial. Normalmente as tensións interfaciais son de menor magnitude que as superficiais xa que as forzas adhesivas entre dous líquidos son maiores ca entre un líquido e un gas. No caso en que os dous líquidos sexan completamente miscibles non existirá tensión interfacial entambos.

O valor de γ varía dun líquido a outro xa que depende da magnitude das forzas de atracción que existen entre as súas moléculas. Se as forzas de atracción son débiles, a diferenza de densidade molecular existente entre o interior e a superficie é menor, polo que a enerxía superficial será pequena. Pola contra, os líquidos nos que existen forzas de atracción intermoleculares maiores terán valores máis elevados de γ .

Como sabemos, a magnitude das forzas de atracción intermoleculares tamén se reflicte nos puntos de ebulición e presións de vapor. Así, os líquidos volátiles de baixo punto de ebulición posúen baixos valores de γ mentres que os valores de γ serán altos para líquidos pouco volátiles e de altos puntos de ebulición. Esta regra cúmprese en xeral aínda que existen numerosas excepcións.

Desde un punto de vista práctico, a existencia da tensión interfacial implica que para preparar unha suspensión ou unha emulsión (incremento de superficie interfacial) haberá que realizar un traballo ou achegar enerxía para vencer a tensión asociada. Desde un punto de vista termodinámico, a tensión superficial é a enerxía libre adicional por unidade de área causada pola presenza dunha interface líquido-vapor. Consecuentemente, calquera expansión da superficie do líquido require un traballo proporcional, xa que supón un incremento da enerxía libre segundo a ecuación.

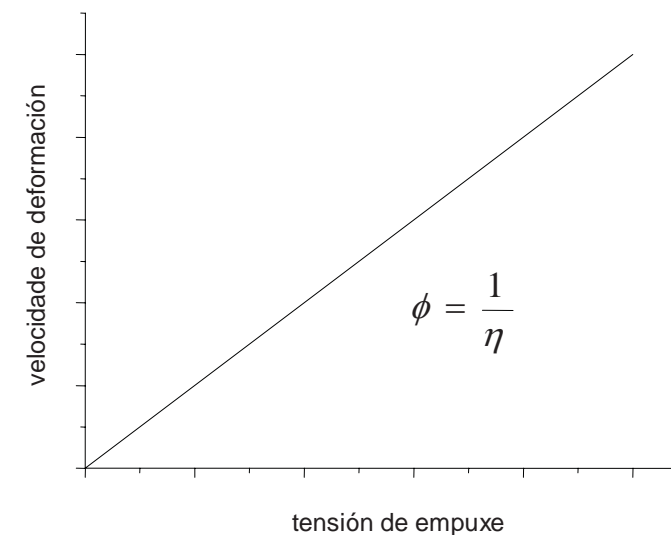


Figura 7. Reograma correspondente a un fluido newtoniano

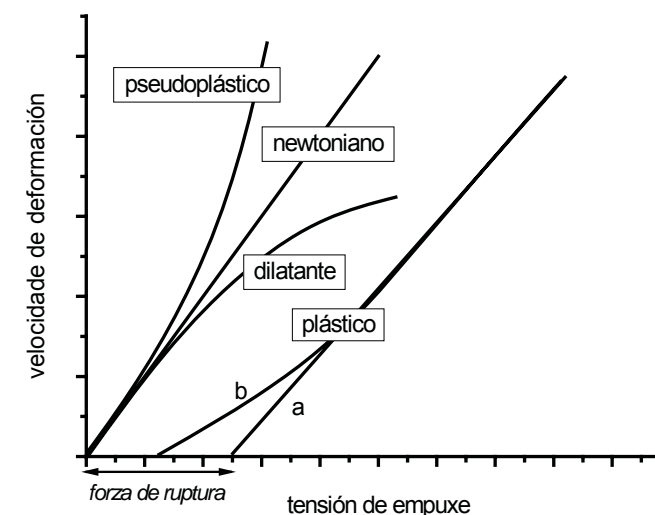


Figura 8. Reograma correspondente a fluidos newtonianos e non newtonianos.

(dv) entre as láminas, e inversamente proporcional á distancia entre elas (dx). A constante de proporcionalidade entre a tensión de empuxe (F/A) e a velocidade de deformación (dv/dx) é a viscosidade do líquido (η). Así dicimos que o material se comporta de acordo coa Lei de Newton:

$$\frac{F}{A} = \eta \frac{dv}{dx} \qquad \frac{dv}{dx} = \frac{1}{\eta} \frac{F}{A} = \phi \frac{F}{A}$$

Ao inverso da viscosidade (η), coñéceselle tamén como fluidez (ϕ).

4.1. Fluídos newtonianos

Se cando se representa a forza de cizalla ou tensión de empuxe exercida fronte ao gradiente ou velocidade de deformación obtense unha liña recta que pasa pola orixe dicimos que o líquido se comporta como un fluído newtoniano ou viscoso ideal (fig. 7). A pendente da recta é constante e representa a viscosidade do sistema. O correspondente réxime de circulación coñécese co nome de réxime laminar, por axustarse ao modelo de láminas que presentamos. Mantense ata que a forza alcanza valores altos, perdéndose en tal caso a linearidade, de xeito que se pasa a réxime de circulación turbulento.

Este é o comportamento que presentan a auga e os disolventes orgánicos máis frecuentes así como os disolventes diluídos.

Cando ao realizar devandita representación non se obtén unha recta de pendente constante, atoparémonos ante un fluído non newtoniano e poderemos distinguir segundo a forma da curva os materiais plásticos, pseudo-plásticos, e dilatantes (fig.8).

$$\Delta G = \gamma \cdot \Delta S$$

Onde ΔG representa o traballo ou enerxía que hai que incorporar ao sistema para conseguir un aumento na superficie da interface nun valor ΔS .

Tendo en conta que todos os sistemas tenden a un estado de equilibrio termodinámico ($\Delta G \rightarrow 0$), co paso do tempo nos SDH manifestarase unha tendencia a reducir a superficie de contacto entre as fases. Como consecuencia producirase unha reunión dos glóbulos ou das partículas que constitúen a súa fase dispersa, para dar núcleos cada vez maiores ata chegar á completa separación de fases e a rotura do sistema.

2.2. Cargas eléctricas

Outro aspecto básico que se debe considerar no comportamento dos sistemas dispersos é a interacción que se produce entre as unidades que os constitúen xa que tamén repercute sobre a estabilidade do sistema.

A aparición de cargas eléctricas a nivel interfacial orixina forzas de carácter atractivo e repulsivo entre as partículas ou os glóbulos que constitúen a fase dispersa. As forzas repulsivas tenden a manter separadas as unidades mentres que as atractivas tenden a reunilas facilitando, en principio a separación de fases no SDH. A estabilidade dunha suspensión ou dunha emulsión depende do balance enrámbras las forzas.

A orixe das forzas atractivas e repulsivas nos SDH é o mesmo que o das forzas atractivas e repulsivas entre moléculas. A enerxía de interacción entre dúas moléculas monoatómicas depende unicamente da separación entre os seus centros. A grandes distancias a interacción é atractiva, debido ás forzas de London - van der Waals e decaen coa sexta potencia da distancia. A pequenas distancias o solapamento dos orbitais electrónicos das moléculas orixina o predominio das forzas repulsivas que con todo decaen rapidamente coa doceava potencia da distancia.

2.2.1. Forzas atractivas entre partículas ou glóbulos dun SDH

As forzas de atracción que se establecen entre estas unidades son da mesma natureza que as intermoleculares de van der Waals, aínda que existen certas diferenzas.

As forzas de van der Waals intermoleculares decrecen coa sexta potencia da distancia e practicamente non exercen efecto ningún a distancias maiores dun nanómetro. A distancia de influencia das interaccións atractivas entre as unidades dun sistema disperso adoita ser maior, xa que as forzas de van der Waals entre os átomos de dúas partículas ou de dous glóbulos teñen en certa forma propiedade aditivas, polo que o seu efecto esténdese ata unhas decenas de nanómetros. A enerxía potencial debida ao efecto London entre dúas partículas dun sistema disperso do mesmo material nun medio é sempre negativa (atractiva) e diminúe coa potencia “n” da distancia (“n” pode ser 2 aínda que varía ata un máximo de 7 segundo a xeometría e distancia de separación).

2.2.2. Forzas de repulsión entre partículas dun sistema disperso

Algúns dos aspectos máis críticos dos SDH (por exemplo, a súa estabilidade) dependen das propiedades eléctricas existentes na superficie das súas partículas.

A maioría das partículas dun SDH, sexan iónicas ou non, presentan unha carga eléctrica superficial. De feito, demostrouse a existencia de cargas de superficie na interface en practicamente tódolos sistemas que implican unha interface sólido-líquido, mais se o líquido é auga. Xeralmente, a interface con auga está cargada negativamente, mentres que líquidos como o aceite de trementina crean unha interface positiva, ou outros como o éter de petróleo non producen carga superficial.

Existen diversos mecanismos polos que se xera a carga na superficie das partículas dispersas sendo os máis comúns a disociación de grupos ión-xenos, a disolución e a absorción de ións.

Ionización de grupos ionó-xenos e disolución de ións: moitos materiais posúen grupos químicos na súa superficie que poden ionizarse. Tamén pode ocorrer que os diferentes ións que compoñen un material iónico se disolvan en diferente grao no medio. Por calquera destas causas, orixínase unha superficie cargada na partícula. Un exemplo típico deste comportamento son as proteínas. Unha partícula constituída por proteínas pode adquirir carga por ionización dos grupos carboxilo e amino que existen na súa superficie. Loxicamente, a ionización será dependente do pH do medio e pKa dos grupos. No seu punto isoeléctrico presentará unha carga neta cero, é dicir a proteína atópase como zwitterion, a pH menores a carga neta global será positiva e a maiores será negativa.

Supoñamos agora unha suspensión de partículas de ioduro de prata en auga. O sólido atoparase en equilibrio cunha disolución saturada dos ións. As súas concentracións en disolución estarán determinadas polo produto de solubilidade. Se incorporamos un exceso de ións ioduro na disolución ocasionaremos que a partícula se cargue negativamente ao disolverse menor cantidade deste ión. Pola contra, se son os ións prata os que se atopan en exceso no medio, as partículas cargaránse positivamente.

No caso dunha emulsión, a fase dispersa pode conter moléculas capaces de dissociarse en contacto coa fase dispersante, orixinándose así a carga na superficie dos glóbulos. Por exemplo, un aceite vexetal que posúa grupos carboxilo ou os tensioactivos iónicos.

Adquisición de carga superficial por absorción: como indicamos as partículas suspendidas en auga adoitan estar cargadas negativamente, tamén se observou que posúen unha carga neta negativa os glóbulos de aceites hidrocarbonados ou ata de burbullas de aire dispersas en auga. Nalgúns casos iso explícase pola adsorción de compostos iónicos á súa superficie. A capacidade de adsorción dun ión está relacionada coa súa capacidade de hidratación a cal depende á súa vez da súa concentración, peso atómico e tamaño. A envoltura constituída pola auga de hidratación supón un obstáculo que diminúe a capacidade de achegamento do ión á interface. En cambio, os ións menos hidratados están máis libres e dispoñibles para a adsorción. Os catións adoitan estar máis hidratados ca os anións e por iso posúen unha

Onde v é a velocidade de sedimentación, r o raio da partícula ou glóbulo de fase interna, ρ_i e ρ_e son as densidades da fase interna e da externa respectivamente, g a forza da gravidade e η a viscosidade.

A utilización da Lei de Stokes asume que: o movemento da partícula é extremadamente lento, a suspensión é moi diluída e o medio líquido é continuo. Loxicamente os glóbulos e as partículas de fase interna dos sistemas dispersos heteroxéneos farmacéuticos non cumpren os supostos sobre os que se asenta a ecuación de Stokes. Con todo, esta serve para definir os principais niveis de actuación para minimizar a sedimentación nestes sistemas: a redución do tamaño de partícula coas posibles incidencias a nivel biofarmacéutico; un aumento na viscosidade da fase externa, o que podería dificultar a administración do sistema; e a redución na diferenza de densidades, tendo en conta que un aumento a densidade da fase externa acompaña-se dun incremento na viscosidade.

Como vemos a viscosidade do sistema é un parámetro fundamental na estabilidade dos SDH. Ademais, unha análise pormenorizada do comportamento reolóxico dos SDH, mostra novas e interesantes perspectivas desde o punto de vista do formulador farmacéutico.

4. Reoloxía dos SDH

A reoloxía estuda como se deforma e flúe a materia cando se somete a unha forza ou presión. Esta pode tratarse dunha tensión, unha compresión ou unha forza de cizalla. Aínda que en xeral os sistemas dispersos e coloidais compórtanse de forma moi similar aos líquidos cando se lles somete a unha tensión ou unha compresión; o seu comportamento é en cambio moi diferente cando se lles somete a forzas de cizalla.

Imaxinemos o exemplo da Figura 4, é dicir, dúas láminas ou capas de fluído de superficie A , separadas unha distancia dx . Supoñamos que a lámina superior escorrega cunha velocidade dv respecto da inferior. Se o sistema se comportase como ideal, non sería necesario aplicar forza ningunha para manter esta situación.

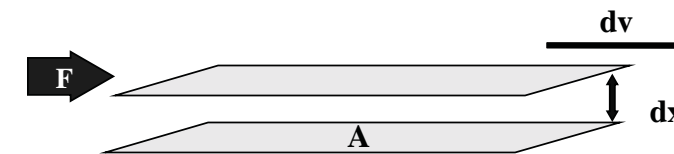


Figura 6. Deformación de un fluído baixo a aplicación dunha forza.

Pola contra, nun sistema real, para manter esa velocidade haberá que aplicar unha forza constante xa que parte da enerxía se disipa como calor para vencer a fricción interna entre as láminas, que se opón ao fluxo. Esta forza aplicada por unidade de área é o que chamamos forza de cizalla ou tensión de empuje e causará unha deformación no material. A forza debe ser directamente proporcional á superficie (A) e á velocidade de desprazamento

vezes a lonxitude de Debye. Por iso, o sedimento floculado é facilmente re-dispersable mentres que o sedimento coagulado é irreversible. Este comportamento que se produce no mínimo secundario ten gran utilidade práctica.

2.2.4.3. Forzas repulsivas de intensidade moi baixa (figura 5)

Cando as forzas repulsivas son baixas (potencial ζ baixo) o mínimo secundario faise máis profundo e o máximo primario practicamente desaparece. As partículas ao achegarse caen no mínimo secundario obténdose un estado metastable ou floculado, pero que evoluciona de xeito rápido cara a un sistema coagulado, o estado termodinamicamente máis estable (mínimo primario), ao ser a barreira enerxética a superar moi pequena.

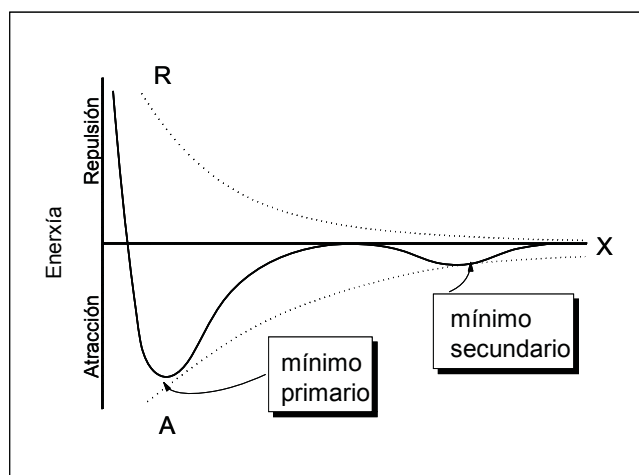


Figura 5. Curva de enerxía potencial total en función da distancia de separación entre partículas dun mesmo material que presenta un valor baixo de potencial ζ .

3. Sedimentación

A acción da gravidade terrestre sobre os SDH é suficiente para provocar nas suspensións a sedimentación das partículas e nas emulsións a estratificación dos glóbulos para que se formen cremas (separación en dúas ou máis capas que difiren nas proporcións relativas de fase interna e externa).

No caso de partículas esféricas a velocidade de sedimentación pódese obter a partir da Lei de Stokes. A forza que orixina a sedimentación da fase interna a gravidade ou ben unha forza centrífuga que se aplica sobre un sistema.

$$v = \frac{2r^2(\rho_i - \rho_e)g}{9\eta}$$

maior tendencia a permanecer no medio acuoso dispersante. Mentres, os aniões, máis pequenos, menos hidratados e menos polarizables, posúen maior tendencia a ser adsorbidos na superficie da partícula. Como regra xeral podemos asumir que os aniões se adsorben ás partículas máis facilmente ca os catións o cal carga negativamente á fase dispersa. Por exemplo, os glóbulos de parafina dispersos en solucións acuosas de electrólitos diluídos ou incluso en auga pura, posúen carga negativa. Neste caso, os ións hidroxenión (H_3O^+) orixinados pola disociación da auga son maiores e atópanse máis hidratados que os OH^- , e en xeral máis afastados que estes últimos da interface.

Outras veces o proceso explícase mellor por unha desorción selectiva ca por unha absorción selectiva. Por exemplo, a fase oleosa dunha emulsión pode ter maior ou menor tendencia a repeler ou a desorber os ións segundo a súa natureza, estado de hidratación, estrutura electrónica e polarizabilidade.

Por outra banda, as partículas dunha suspensión ou dunha emulsión nas que a superficie xa está cargada de seu, adsorben preferentemente contraíons (ións, tensioactivos iónicos...). Se a magnitude do fenómeno de absorción de contraíons é suficiente pódese ata cambiar o signo da carga eléctrica. Por exemplo, partículas de IAg cargadas positivamente poden adsorber na súa superficie tensioactivos aniónicos pasando a posuír carga negativa a concentracións de tensioactivos moi por baixo da súa CMC. Como veremos máis adiante, este fenómeno pódese utilizar para mellorar a estabilidade dos sistemas dispersos.

Outras causas: para rematar, existen outras causas que orixinan a aparición de cargas na superficie de partículas. Estas son a existencia de defectos no cristal, debido a unha substitución isomórfica (se se substitúe unha especie iónica con outra de maior ou menor carga), e a carga por fricción. A electrificación por fricción condicionada pola enerxía térmica ou mecánica explica o comportamento eléctrico observado nalgúns sistemas dispersos nos cales non existen electrólitos nin posibilidade de ionización. Xeralmente, a fase que posúe un constante dieléctrica máis forte cárgase positivamente en contacto coa outra fase. Así por exemplo, a auga posúe unha constante dieléctrica elevada, por iso, os glóbulos de aceite en emulsións O/A teñen unha carga negativa mentres que os glóbulos de auga en emulsións A/O se cargan positivamente.

2.2.3. A dobre capa eléctrica

Como vimos, a maioría das sustancias adquieren unha carga eléctrica superficial cando se introducen nun medio polar como o acuoso. Esta carga superficial das partículas modifica a distribución dos ións do medio dispersante. Os ións do medio dispersante de igual carga que a partícula (co-ións) son repelidos pola mesma, mentres que, os de carga oposta (contra-ións) son atraídos. Por outra banda, os ións tamén se moven por efecto da enerxía térmica que posúen.

O balance entre estes dous fenómenos leva a unha disposición determinada do co-ións e dos contra-ións ao redor da superficie cargada das

partículas. Así, fórmase a denominada *dobre capa eléctrica* constituída pola superficie cargada da partícula e os contra-ións que a neutralizan e que se atopan en exceso sobre os co-ións.

Aínda que a maior distancia o conxunto parece electricamente neutro, a zona de desequilibrio eléctrico causada no medio pola presenza da partícula pode ser bastante grande en relación co tamaño real da mesma. Así partículas moi pequenas, de 50 nm, poden causar perturbacións nunha área de varias veces o seu diámetro.

A teoría da dobre capa eléctrica trata sobre a distribución dos ións ao redor de partículas ou outras superficies cargadas e consecuentemente da magnitude dos potenciais eléctricos que se orixinan na súa contorna. A estrutura da dobre capa eléctrica correspondente a diversas superficies e xeometrías foi moi estudada, desenvolvéndose diferentes modelos. A razón deste interese no caso dos sistemas dispersos heteroxéneos débese por ser un factor determinante das súas propiedades electrocinéticas e a súa estabilidade.

Un dos primeiros modelos propostos foi o de Helmholtz, quen realizou os primeiros estudos teóricos sobre o comportamento dunha interface electrificada. Neste modelo denominado de *capa ríxida*, dispónse nunha dobre capa un mesmo número de cargas de signo oposto ás que posúe a partícula na súa superficie. Este modelo é moi pouco realista xa que por unha banda exclúe totalmente aos co-ións da dobre capa, e por outra, non ten en conta que os ións en disolución se atopan en movemento.

O seguinte modelo (1910, 1913) foi o proposto por Gouy e Chapman (modelo da *dobre capa difusa*) quen intentaron describir a distribución espacial dos contraíons con respecto a unha superficie plana. Os ións da dobre capa difusa atópanse sometidos a dous efectos opostos: o das forzas eléctricas que tenden a colocar os contra-ións preto da superficie e por outra banda a axitación térmica que tende a descolocalos. Como resultado das dúas forzas opostas, atoparémonos nunha situación de equilibrio de forma que preto da parede existirá un exceso de aniós e a medida que nos afastemos desta, a proporción de aniós diminúe (existe un gradiente).

O tratamento da dobre capa de Gouy-Chapman baséase en que os ións do medio son cargas puntuais. Con todo, os ións teñen un tamaño finito e este tamaño establece onde se sitúa a fronteira interior da porción difusa da dobre capa. É dicir, a distancias menores deste tamaño deberíamos considerar que o ión se atopa máis ben adsorbido e non libre.

Anos máis tarde (1924) Stern resolveu os problemas que expuñan cada un dos modelos por separado e propuxo combinar ambos os modelos: dobre capa ríxida coa difusa. Así, Stern expón o seu *modelo de dobre capa* que consta de dúas rexións: unha interior denominada capa de Stern e outra exterior, capa de Gouy- Chapman ou rexión difusa, que se atopan separadas polo plano de Stern (Figura 2).

2.2.4.2. Forzas repulsivas de intensidade intermedia (figura 4)

Cando as forzas repulsivas son intermedias (potencial ζ intermedio) a grandes distancias poden volver predominar as forzas atractivas sobre as repulsivas debido a que as forzas de atracción teñen un alcance maior ca as de repulsión. Iso determina a existencia doutro mínimo de enerxía (estado metastable) denominado mínimo secundario no que existen forzas de atracción.

Se a profundidade deste mínimo é maior que a enerxía térmica das partículas, estas quedasen unidas por forzas atractivas débiles a distancias relativamente elevadas, é dicir floculan. Se é menor ca a enerxía térmica das partículas estas non se agregarán tras a colisión.

A profundidade do mínimo secundario depende das forzas atractivas que no caso de partículas esféricas, son proporcionais ao tamaño. Así a existencia de mínimos secundarios é máis probable no caso de partículas grandes. A adición de electrólito, para comprimir a dobre capa e reducir o potencial ζ a valores intermedios, baixa o máximo primario e fai máis profundo o mínimo secundario favorecendo a floculación. Neste estado metastable o sistema permanecerá durante tempos prolongados, xa que para que as partículas se acheguen máis e dean agregados compactos hai que superar a barreira de potencial (máximo primario). Neste caso a diferenza é maior ca no caso de potenciais ζ elevados xa que a diferenza de enerxía entre o mínimo secundario e o máximo primario é maior que cando non se presenta este mínimo secundario.

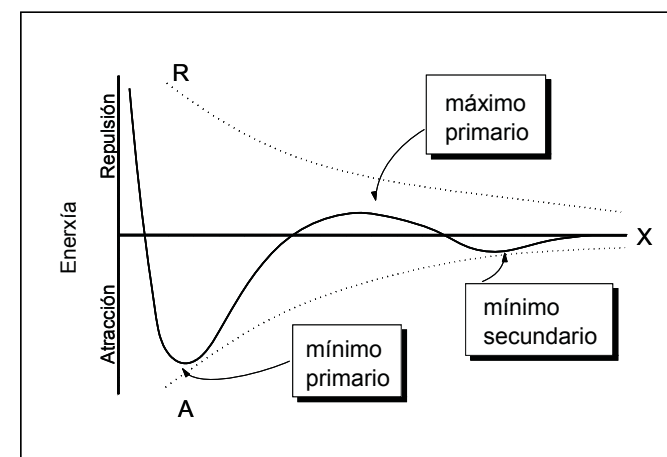


Figura 4. Curva de enerxía potencial total en función da distancia de separación entre partículas dun mesmo material que presenta un valor intermedio de potencial ζ .

A natureza do agregado tipo floculado que se forma no mínimo secundario é diferente á do agregado tipo coagulado que se forma no mínimo primario. A distancia de equilibrio entre as partículas situadas no mínimo secundario é maior que cando se atopan no mínimo primario; de feito é varias

2.2.4.1. Forzas repulsivas de intensidade elevada (potencial alto en valor absoluto) (figura 3)

A separacións pequenas a enerxía de repulsión alcanza un valor finito, mentres que as forzas de atracción aumentan marcadamente. Isto determina a existencia “dun pozo enerxético” chamado o mínimo primario. A estas distancias pequenas predominan as forzas atractivas, e as partículas non posúen a suficiente enerxía como para vencer a atracción entre elas e separarse. Se as partículas dun sistema se achegan a estas distancias interaccionarán fortemente e non poderán separarse o cal conduce a unha inestabilización do sistema.

Con todo, cando o potencial ζ é elevado, a distancias intermedias aparece unha barreira de potencial constituído por un máximo enerxético chamado máximo primario. Nel predominan as forzas de repulsión que se opoñen a que as partículas se acheguen e caian no mínimo primario. Se existe un máximo primario e é elevado, as partículas non posúen a enerxía térmica suficiente como para vencer a repulsión que existe entre elas, polo que non se achegarán, evitándose así que caian no mínimo primario.

A altura do máximo primario depende da magnitude do potencial de Stern e polo tanto do valor de potencial ζ . Se o máximo primario é baixo ou non existe prodúcese a rápida coagulación do sistema (agregación irreversible) xa que as partículas poderán vencer a baixa repulsión existente entre elas e caer no mínimo primario.

Se o máximo primario é elevado, a probabilidade de que as partículas posúan a enerxía cinética suficiente para vencer a repulsión e superar a barreira enerxética é baixa. Con todo, durante períodos prolongados, aumenta a probabilidade de que as partículas adquiran a enerxía cinética suficiente para superar a barreira de potencial e aproximarse ata chegar ao mínimo primario, que representa o estado termodinamicamente máis estable. Iso supón que en períodos longos de almacenamento pode producirse a formación dun sedimento aglomerado nas suspensións ou a coagulación en emulsións.

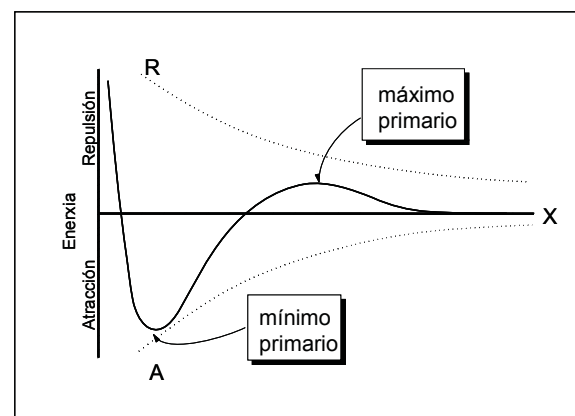


Figura 3. Curva de enerxía potencial total en función da distancia de separación entre partículas dun mesmo material que presenta un valor elevado de potencial ζ .

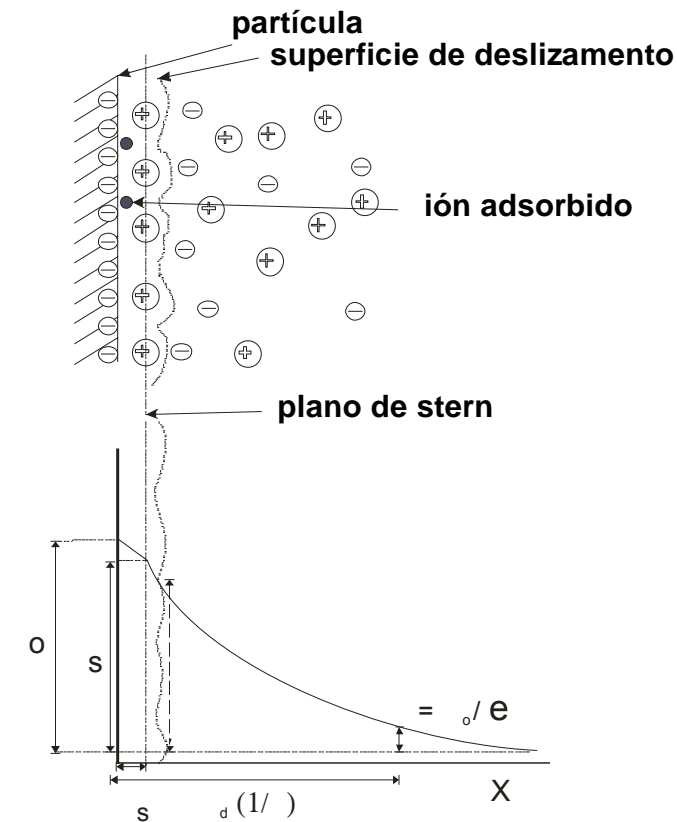


Figura 2. Modelo da dobre capa eléctrica de acordo coa teoría de Stern.

Debido á existencia destas dúas capas no sistemas existirán potenciais diferentes: o primeiro corresponde á propia superficie cargada e representa unha medida do potencial total da dobre capa (Potencial de Gouy) e o segundo, corresponde ao potencial no plano de Stern (Potencial de Stern).

Desafortunadamente pese ao interese que posúen os potenciais na superficie das partículas e o de Stern, estes non se poden medir directamente, por iso recórrase á medida doutros potenciais que se podemos cuantificar, sendo o máis utilizado o potencial ζ .

O potencial ζ ou potencial electrocinético (Figura 2) é un potencial que se mide no transcurso de fenómenos electrocinéticos, por exemplo, durante a electroforeses. É o potencial que se establece entre o plano de esvaramento da partícula con respecto á disolución de electrólito e o punto onde se restablece a neutralidade eléctrica.

Cando unha partícula está dispersa nun líquido as moléculas de disolvente próximas á parede atópanse fortemente adsorbidas de forma que se a partícula se move, unha fina capa de líquido se move con ela. Polo tanto, existirá unha superficie, que se coñece como superficie de esvaramento, que

separa a parte de líquido adsorbido á partícula do resto das moléculas de líquido libres. Esta superficie localízase de forma arbitraria, aínda que adoita estar situada moi preto do plano de Stern. O potencial que existe nesta superficie de deslizamento é o potencial ζ e adoita ser lixeiramente inferior ao de Stern. Con todo, moitas veces asúmese que as diferenzas entrámbos os dous son moi pequenas e utilízanse indistintamente.

As diferenzas existentes entre o potencial de Stern e o potencial ζ son maiores canto máis elevados sexan os valores de potencial existentes, e cando existan elevadas concentracións de electrólitos. A absorción de coloides hidrofílicos e tensioactivos non iónicos ocasiona que a superficie de esvaramento se sitúe a bastante distancia do plano de Stern co que nestes casos o potencial ζ será menor ca o potencial de Stern.

De forma xeral, podemos admitir que o valor do potencial ζ constitúe unha boa aproximación ao potencial de Stern. A súa determinación é de gran interese cando se pretende estudar como a carga dunha partícula modifica o comportamento de agregación, fluxo, sedimentación, filtración etc. dun sistema disperso.

Chapman e Gouy obtiveron a seguinte ecuación para expresar a variación do potencial dentro da capa difusa.

$$\Psi = \Psi_d \cdot e^{-\kappa \cdot x}$$

O valor $1/\kappa$ é a distancia á cal o potencial alcanzou a fracción $1/e$ do seu valor na superficie e tómasse como o grosor da dobre capa. $1/\kappa$ esta relacionado coa presenza de ións a partir da seguinte ecuación.

$$\left(\frac{1}{\kappa} \right) \propto \frac{1}{n \cdot z^2}$$

Sendo n a concentración de electrólito, z a valencia.

Así, por exemplo a medida que se incrementa a concentración de electrólito diminúe o valor da espesura da dobre capa ($1/\kappa$), “comprímese” a dobre capa. Iso significa que a distancia á que o potencial decae ata alcanzar o valor $1/e$ do inicial é menor, e tamén o será o potencial ζ .

Por outra banda, os ións adsorbidos poden diminuír o valor do potencial de Stern e consecuentemente, o do potencial ζ sen que se comprima a dobre capa neste caso. Do mesmo xeito, un aumento na carga dos ións producirá un efecto similar, aínda que máis intenso polo efecto cuadrático.

Vemos polo tanto que é posible, modificando a concentración de ións e a súa natureza, alterar o potencial ζ de forma que canto maior sexa este en valor absoluto máis intensas serán as forzas repulsivas.

Normalmente as partículas dunha suspensión ou os glóbulos de fase interna dunha emulsión están constituídos por un mesmo material, polo que todos presentarán cargas eléctricas de idéntico signo (potencial ζ do mesmo signo). De acordo coa Lei de Coulomb repeleranse entre si cunha forza inver-

samente proporcional ao cadrado da distancia que os separa. Polo tanto, o potencial ζ dá orixe a forzas de carácter repulsivo entre glóbulos ou partículas de fase interna dificultando a súa aproximación e polo tanto atrasando os fenómenos de coalescencia e caking.

Intuitivamente, pode pensarse que o máis doado sería conseguir as forzas repulsivas máis elevadas posibles, ou o que é o mesmo, que o potencial ζ teña un valor moi alto, para aumentar a estabilidade do sistema. En realidade, como veremos a continuación, debido a que tamén existen forzas atractivas, o problema encerra maior complexidade, xa que tan importante como o tempo que este tarda en aparecer, vai ser o tipo de sedimento que se forme (redispersable ou non redispersable).

2.2.4. Estabilidade de Sistemas Dispersos e teoría DLVO

As partículas dun SDH seguen un movemento browniano continuo, polo que chocan entre elas continuamente. Se tras a colisión non se producen asociacións permanentes, as partículas permanecerán separadas. Pero se as partículas chocan e tras iso permanecen unidas a consecuencia das forzas de atracción, producirase a inestabilización da dispersión. En cambio, se a repulsión entre elas é suficiente, separaranse tras a colisión e a dispersión será estable. Que suceda unha cousa ou outra dependerá do balance entre as forzas repulsivas e atractivas que se establezan en cada caso. Isto constitúe un aspecto crítico no campo da formulación de suspensións e emulsións farmacéuticas.

Dous grupos de científicos independentes Deryagin e Landau por unha banda e Verwey e Overbeek por outra, desenvolveron unha teoría para establecer a estabilidade dun sistema disperso en función dos cambios enerxéticos que ocorren cando as partículas se achegan entre elas. Para calcular a enerxía de interacción entre dúas partículas debe considerarse a enerxía de repulsión (debida ao solapamento das dobres capas eléctricas) e as de van der Waals e London que son de atracción. Se calculamos os valores destas enerxías cando as partículas se atopan a distintas distancias, poderemos saber a enerxía de interacción existente entre as partículas en función da distancia. Se representamos a enerxía potencial do sistema en función da distancia obteremos unha curva de enerxía potencial de perfil característico e con forma que dependerá do balance de forzas repulsivas e atractivas. Para dúas partículas do mesmo material a enerxía de repulsión debida ao solapamento da capa eléctrica é unha función exponencial do espazo entre elas, e maniféstanse dentro de distancias do rango de $1/\kappa$. As de atracción varían de forma inversa coa potencia da distancia (esta diminución é máis lenta ca a exponencial). As forzas de Van der Waals atractivas predominan tanto a distancias moi pequenas como moi grandes. A distancias intermedias poderemos atoparnos con distintas situacións (distintos perfís de curva) dependendo do tipo de forzas que predominen. Poden presentarse tres situacións tipo: